

山东省高密地区高氟地下水的成因浅析

李彩霞

(山东省第四地质矿产勘查院, 山东 潍坊 261021)

摘要: 氟中毒是在特定的地理环境中发生的一种生物地球化学性疾病, 其形成受多种因素的影响和制约。高密市地势南高北低, 最高点海拔 92 m, 最低点海拔 7.5 m; 地下水主要以大气降水为补给源, 水位标高由南向北逐渐降低, 随着浅层地下水的大量蒸发, 致使地下水中氟含量不断增高, 最后形成高氟地下水。高密市氟中毒是由饮用高氟地下水引起的。高密市北部 6 镇地下水氟含量一般为 5 mg/L, 极值达到 18.00 mg/L, 当地居民长期饮用高氟水, 致使部分人群发生氟中毒, 对其身心健康造成极大伤害。

关键词: 氟中毒; 高氟地下水; 成因; 山东高密

中图分类号: O613.41; P641.12

文献标识码: A

1 高氟区概况

根据国家生活饮用水标准 (GB 5749-85), 氟含量 $> 1 \text{ mg/L}$ 的地下水即为高氟地下水。由岩石、土壤、地下水等自然因素使其氟含量超过国家规定标准的地域即为高氟区。

高密市北部 6 镇: 周戈庄镇、大牟家镇、仁和镇、姜庄镇、康庄镇、河崖镇为高氟区, 地下水氟含量一般在 5 mg/L 左右, 极值达到 18.00 mg/L 。据潍坊市地方病办公室 2000 年统计资料, 高密市现有人口 84.10 万人, 病区人口数达 62.30 万人。其中氟斑牙人数 253216 人, 氟骨病人数 15302 人。氟斑牙、氟骨病人口分别占病区人口的 46.64% 和 2.46%。高密市北部 6 镇地下水氟含量严重超标 (图 1)。

2 高氟区区域地质背景

2.1 高氟区岩石特征

在高氟区范围内, 地表无基岩出露。根据钻孔揭露资料来看, 区内出露中生代莱阳群、青山群、王氏群含砾砂岩、砂岩、粉砂岩、页岩、火山碎屑、火山熔岩, 岩石含氟量较高 (表 1)。

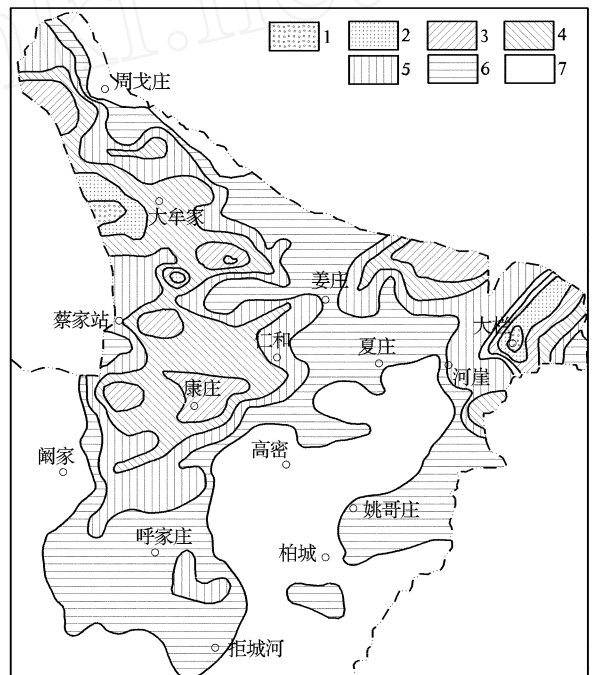


图 1 高密地区北部高氟地下水灾害程度图

1—氟含量 $11 \sim 13 \text{ mg/L}$ 分布区; 2—氟含量 $9 \sim 11 \text{ mg/L}$ 分布区; 3—氟含量 $7 \sim 9 \text{ mg/L}$ 分布区; 4—氟含量 $5 \sim 7 \text{ mg/L}$ 分布区; 5—氟含量 $3 \sim 5 \text{ mg/L}$ 分布区; 6—氟含量 $1 \sim 3 \text{ mg/L}$ 分布区; 7—氟含量 $< 1 \text{ mg/L}$ 分布区

* 收稿日期: 2007-03-09; 修订日期: 2007-06-27; 编辑: 张天祯

作者简介: 李彩霞 (1963-), 女, 山东栖霞人, 高级工程师, 主要从事地质矿产研究工作。

山东省第四地质矿产勘查院, 山东省高密市高氟区地质灾害调查报告, 2005 年。

从表中可以看出:岩石粒度越细含氟越高,由莱阳群 青山群 王氏群,其氟平均含量逐渐增高。

2.2 高氟区地理地貌及水文地质特征

表 1 高密市高氟区岩石含氟背景值(10^{-6})

地 层	莱 阳 群				青 山 群			王 氏 群		
	含砾砂岩	砂岩	粉砂岩	页岩	火山碎屑岩	火山熔岩	膨润土	砾岩	砂岩	粘土岩
氟含量	180	370	390	740	490	440	1105	600	540	600
平均	420				465			580		

高密市在山东地貌单元上,处在胶潍平原与鲁东丘陵交接地带,地势南高北低,最高海拔 92 m,最低海拔 7.5 m,地形总坡度约 1/600。地下水主要以大气降水为补给源,其次为南部缓丘区的地下水侧向径流补给。水位标高由南向北逐步降低。

3 高氟区地下水特征

3.1 高氟区水化学类型

高密市高氟区地下水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Na}$ 型,其次为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型, $\text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Na}$ 型及 $\text{Cl}^- \cdot \text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Na}$ 型。

3.1.1 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Na}$ 型

为高氟区主要类型地下水,遍布全区。该类型水 Na^+ 含量高,一般为 300~500 mg/L,矿化度一般为 1~3 g/L,总硬度 150~800 mg/L,pH 值 7.46~8.06,属中偏碱性, F^- 含量多在 3~9 mg/L 之间。

3.1.2 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Na} \cdot \text{Mg}$ 型水及 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Mg} \cdot \text{Na}$ 型水

主要分布在康庄镇、周戈庄镇、大牟家镇。 Na^+ 含量高,一般为 150~300 mg/L, Mg^{2+} 含量一般为 30~100 mg/L,总硬度 300~800 mg/L,pH 值 7.34~7.66,矿化度多为 0.95~2.0 g/L, F^- 含量多为 3~7 mg/L。

3.1.3 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型

主要分布在周戈庄镇、大牟家镇西、康庄镇、阚家镇、夏庄镇等地,分布局限,且规律性差。 Na^+ 含量一般为 52~190 mg/L, Ca^{2+} 含量一般为 84~225 mg/L, Mg^{2+} 含量一般为 31~119 mg/L。矿化度为 1~3 g/L,总硬度 385~974 mg/L,pH 值 7.07~7.66, F^- 含量多为 1.00~4.50 mg/L。

3.1.4 $\text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Na}$ 型及 $\text{Cl}^- \cdot \text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Na}$ 型

主要分布在高密城北一带。该类型水 Na^+ 含量一般为 350~720 mg/L,受城区排出的工业废水

污染,地下水中的 SO_4^{2-} 含量增加,最低 256 mg/L,最高达 1 184 mg/L。矿化度显著增高,一般为 2~4 g/L,总硬度在 475~976 mg/L 之间,pH 值 7.37~7.56, F^- 含量多为 2.00~9.00 mg/L。

3.2 氟与水化学介质的相关性

高氟区地下水中的阳离子主要是 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,占阳离子总数的 98%~99% 以上。TFe 个别报出者均小于 0.01 $\mu\text{g/L}$ ^[1]。

3.2.1 F^- 与 Na^+ 的相关性

F^- 与 Na^+ 毫摩尔百分比具有明显的正相关特征,当地下水中 F^- 超过 4.50 mg/L 时, Na^+ 毫摩尔百分比在 45% 以上,两者呈正相关关系。

3.2.2 F^- 与 Ca^{2+} 的相关性

F^- 与 Ca^{2+} 毫摩尔百分比具有负相关特征,当地下水中 F^- 超过 4.50 mg/L 时, Ca^{2+} 毫摩尔百分比则低于 25%,而且 F^- 含量越高,其 Ca^{2+} 毫摩尔百分比则越低。

3.2.3 F^- 与 Mg^{2+} 的相关性

F^- 与 Mg^{2+} 毫摩尔百分比无相关性,与 Mg^{2+} 毫摩尔百分比均在 15%~35% 之间变化,表明 Mg^{2+} 在高氟区地下水中相对稳定。

3.2.4 F^- 与 pH 值相关性

高氟区地下水 pH 值一般在 7.2~8.0 之间,pH 值与 F^- 具有正相关特征,表明偏碱性的地下水有利于 F^- 的活化和析出,即 OH^- 易从岩层矿物中置换出 F^- ,迁移积聚于地下水中。

3.2.5 F^- 与矿化度相关性

F^- 与矿化度之间相关性不明显,高氟区地下水矿化度多在 1~3 g/L 之间,部分为 3~5 g/L,属微咸水到咸水。

4 高氟地下水的形成及治理措施

4.1 高氟地下水的形成

4.1.1 基岩中氟的转化

白垩纪莱阳群碎屑岩类,虽然氟含量较高,但易溶性差,11 件岩石样品均没有检测出氟,说明莱阳群碎屑岩类中的氟不易向水中转化。白垩纪青山群碎屑岩类、火山岩类和王氏群沉积碎屑岩类,不仅氟含量高,而且易溶系数较大,是该区的主要供氟源(表 2)。不同地质时代的岩石,氟的转化量有着显著差异,而同一时代不同岩性,则无明显差异。

表 2 高密高氟区白垩纪青山群及王氏群不同岩性易溶系数计算结果

岩层	岩性	样品个数	易溶氟平均检出量(10 ⁻⁶)	平均易溶系数(%)
青山群	火山碎屑岩	5	8.00	1.63
	火山熔岩	3	5.80	1.32
	膨润土	2	10.65	0.96
	平均		8.15	1.30
	砂砾岩	2	5.00	1.28
	砂岩	4	11.25	1.73
	平均		8.13	1.51
王氏群	总平均		8.14	1.41
	砾岩	2	20.00	3.33
	砂岩	6	19.60	3.63
	粘土岩	3	17.90	2.98
	平均		19.20	3.31

4.1.2 第四纪沉积物中氟的转化

第四纪沉积物中可溶性氟含量明显高于基岩,粘土高于砂岩、砾岩,含水粘土高于表层干土,其主要岩性易溶氟平均检出量(10⁻⁶):灰黑色粘土为 27.35(n=8;n 为检出样品件数,下同)、土黄色含钙质结核砂质粘土为 34.78(n=19)、灰绿色含钙质结核砂质粘土为 40.28(n=11)、中细砂为 21.41(n=8)、(底)砾岩(层)为 25.73(n=7),第四纪沉积物总平均为 31.58(n=53)。

含水层岩性从上到下即由灰黑色粘土 含钙质结核砂质粘土 中细砂层 含砾砂层,其含氟量由高逐渐降低。上部的含钙质结核粘土层明显高于下部的砂砾石层,说明土壤中的含氟量与土壤颗粒大小密切相关。

4.1.3 氟在水与土壤中的转化

在分水岭及坡麓地带,水、土壤含氟量相对较低;在平坦低洼及坡前地带,含氟量均升高。高氟地下水化学类型主要为重碳酸盐型,阳离子钠、钙、镁占 98%~99%以上,氟可与钙、钠等钙碱性阳离子结合形成稳定化合物,故氟多以 F⁻形式存在于地下

水中。

采自大牟家镇黑王家的土样、水样,水、土比为 5:1,常温下搅拌、静置浸泡 24 h,进行水浸,结果见表 3,表 4,表 5。由各表可以看出,氟在水、土间的转化是可逆的,既可由地下水中的高氟引起土中的含氟量增高,又可由土中的高氟引起地下水含氟量的升高,土壤的颗粒越细,氟的转化量越大。

表 3 高密黑王家高氟区水与土壤中含氟量对比

岩性	样品个数	土含氟量(10 ⁻⁶)			地下水含氟量(mg/L)		
		最高	最低	平均	最高	最低	平均
粘土夹钙质结核	17	1380	330	550	10.60	4.30	6.57
砂砾石层	22	490	<90	220	6.60	2.72	5.24

表 4 高密黑王家高氟区氟由土壤向水中的转化量

岩性	氟含量(10 ⁻⁶)			转化量(10 ⁻⁶)			平均转化率(%)
	最大	最小	平均	最大	最小	平均	
粘土	660	410	550	51.3	18.8	38.0	6.91
粘土夹钙质结核	1040	480	730	55.0	35.0	46.7	6.40
土壤	4520	150	630	60.0	1.3	27.4	4.35
土壤夹钙质结核	1380	330	550	50.0	2.5	23.5	4.27
钙质结核	1190	280	560	40.0	2.5	16.4	2.93
砂	490	<90	220	41.3	1.3	14.4	6.54

表 5 高密黑王家高氟区氟由水向土壤中的转化量

岩性		浅灰色	灰白色	黄色及	黑褐色	黑褐色	砂质粘	浅灰色
		膨润土	粘土	灰绿色	砂质	砂质	土夹钙	粘质
		质结核 砂土						
化学分析	浸前	830	610	570	870	970	860	510
	泡后	830	680	420	790	830	840	440
	增减量	0	+70	-150	-80	-140	-20	-70
易溶盐测试	浸前	10	45	40	40	41.3	38.8	27.5
	泡后	20	50	55	55	50.0	55.0	50.0
	增减量	+10	+5	+15	+15	+8.7	+16.2	+22.5
水质检验	浸前	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
	泡后	4.0	6.0	6.9	7.40	5.0	6.0	5.6
	增减量	-7.0	-5.0	-4.1	-3.6	-6.0	-5.0	-5.4

4.1.4 高氟地下水的形成

高密高氟地下水是地貌、地质、水化学条件、气候、人类行为等多种因素作用的结果。

氟在水中的富集需要 3 个必要条件:第一有供氟源或促使氟迁移进入地下水;第二有使氟稳定的水文地理化学环境;第三有使氟赋存和富集的地理环境或水文地质条件。

在横向上,高密盆地南部原地发育的青山群和王氏群(硅质陆源碎屑岩)及来源于胶莱盆地及其周缘的岩石(属于平度昌邑高氟区),含氟量均较高(表 1),经过风化、搬运、沉积和水解作用大量析出,使氟

由固态岩石中析出转化到液态地下水中而富集,并随地下水径流由南向北迁移。海拔 30 m 以上的供氟源地层以淋滤作用为主,大气降水为供氟源提供了淋滤作用;海拔 13 ~ 30 m 的坡麓地带,以水解作用为主;海拔 8 ~ 13 m 的山前平原地带,以聚集作用为主。在山前平原区和坡麓地带地形平缓,地下水径流缓慢,下泄不畅。0 m 标高以下,地下水则形成相对静止状态,形成滞水,地下水含氟量聚集增高。

高密地区地下水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \text{Na}^+$ 型、 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+}$ 型、 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 型。地下水中的 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 对氟的迁移起着十分重要的作用, SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 越多,越有利于氟的迁移。 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 能置换岩石矿物中的 F^- ,使之进入地下水中,致使水中氟含量增高。 Na^+ 、 Ca^{2+} 与 F^- 可形成稳定的化合物,故 Na^+ 、 Ca^{2+} 对氟的稳定性起控制作用^[2]。

根据多年统计资料,高氟地下水氟含量在枯水期明显高于丰水期,降雨量少的年份明显高于降雨量多的年份。而高密地区年平均蒸发量 1 227.6 mm,年平均降水量 689.1 mm。随着浅层地下水的大量蒸发,水中的易溶盐类通过毛细孔随水分上升到地表浓缩,又被大气降水溶解渗透到潜水中,这种过程不断反复,致使地下水氟含量不断增高,形成高氟地

下水。

综上所述,高密地区高氟地下水为半干旱浅层径流富集和浓缩蒸发型成因。

4.2 高密市高氟地下水的治理措施

氟中毒是在特有的地理、地质环境下形成的一种地方性流行病。

高密市境内地表水系比较发育,距高氟区相对较近,水源较充足,水质较好,相对来说,利用这个自然条件,采用异地引水,降氟改水的措施是经济可行的。

(1) 西水东调:将峡山水库库水(库容水量为 5.01 亿 m^3)通过输水管道引向周戈庄、大牟家、蔡家站、康庄、阚家等高氟区。

(2) 南水北调:将夏庄水源地地下水(可采资源量 3 304.792 万 m^3)通过输水工程引向姜庄、河崖、大栏一带高氟区。

参考文献:

- [1] 冯超臣,黄文峰.鲁西南平原高氟地下水水文地球化学特征[J].山东国土资源,2005,21(5):39-42.
- [2] 鲁孟胜,吴恩江,李明建.鲁西南浅层高氟地下水成因的水文地球化学研究[J].煤田地质与勘探,2001,29(5):39-41.

Genesis Analysis of High - fluorine Underground Water in Gaomi Area of Shandong Province

LI Cai - xia

(No. 4 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Shandong Weifang 261021, China)

Abstract: Fluorosis is a kind of biologic geochemistry disease which is found in particular geographic environment. It is controlled by multi - elements. The physical features of Gaomi city is high in south part and low in north part. The highest sea level is 92m and the lowest one is 7.5m. Atmospheric precipitation is major supplemental source of underground water. Water levels are decreasing from south to north part. Accompanying with evaporation of shallow underground water, fluorine content is increasing continuously, and formed high - fluorine underground water finally. Average fluorine contents of six towns in Gaomi city is 5mg/L, and extremum value can reach 18.00mg/L. Due to drinking high - fluorine water for a long time, fluorosis happened in partial local residents. It will do great harm to their physical and psychological health.

Key words: Fluorosis; high - fluorine underground water; genesis; Gaomi city in Shandong province